

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. März 2005 (03.03.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/019183 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 233/54, 521/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/007076

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Juni 2004 (30.06.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 33 239.1 21. Juli 2003 (21.07.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAASE, Matthias [DE/DE]; Am Klipfelstor 4, 67346 Speyer (DE). MAS-SONNE, Klemens [DE/DE]; Höhenweg 8, 67098 Bad Dürkheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

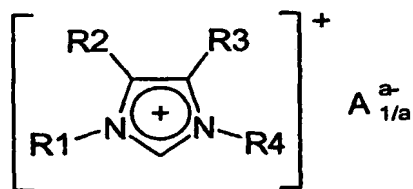
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

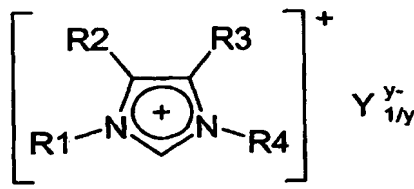
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF PURIFIED 1,3-SUBSTITUTED IMIDAZOLIUM SALTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GEREINIGTEN 1,3-SUBSTITUIERTEN IMIDAZOLIUMSALZEN



(I)



(II)

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing purified 1,3-substituted imidazolium salts of general formula (I) by reacting a 1,3-substituted imidazolium salt of general formula (II) with a strong base at a temperature ranging between 20 and 250 °C while distilling off the formed 1,3-substituted imidazol-2-ylidene. According to the inventive method, the distilled 1,3-substituted imidazol-2-ylidene is contacted in a gaseous state with the protonic acid H_aA (III), and/or the distilled 1,3-substituted imidazol-2-ylidene is directed in a gaseous or condensed state into a distillation receiver containing said protonic acid H_aA (III).

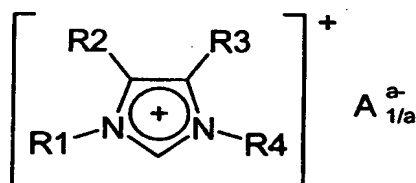
(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von gereinigten 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen der allgemeinen Formel (I) durch Umsetzung eines 1,3-substituierten Imidazoliumsalzes der allgemeinen Formel mit einer starken Base bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 250°C unter Abdestillation des gebildeten 1,3-substituierten Imidazol-2-ylidens, bei dem man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen Zustand mit der Protonensäure H_aA (III) in Kontakt bringt und/oder das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen oder kondensierten Zustand in eine, die Protonensäure H_aA (III) enthaltende Vorlage leitet.

WO 2005/019183 A1

Verfahren zur Herstellung von gereinigten 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gereinigten 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen der allgemeinen Formel (I)



(I),

in der

10

- * die Reste R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, bedeuten, wobei die jeweils benachbarten Reste R¹ und R², R² und R³ sowie R³ und R⁴ auch miteinander verbunden sein können und die Reste R² und R³ zusätzlich noch unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder eine funktionelle Gruppe bedeuten;

15

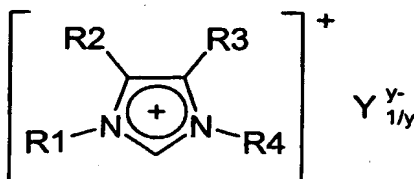
20

und

- * A^{a-} für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure H_aA (III) steht, wobei a eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungs-zustand des Anions wiedergibt,

25

durch Umsetzung eines 1,3-substituierten Imidazoliumsalzes der allgemeinen Formel (II),



(II),

30

in der die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben genannte Bedeutung besitzen und das Anion Y^- für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure H_yY (IV) steht, wobei y eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungszustand des Anions wiedergibt, mit einer starken Base bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 250°C unter Abdestillation des gebildeten 1,3-substituierten Imidazol-2-ylidens.

1,3-substituierte Imidazoliumsalze gehören zur Gruppe der sogenannten ionischen Flüssigkeiten und gewinnen zunehmend an Bedeutung. So stellen diese beispielsweise für die verschiedensten Anwendungen gute Lösungsmittel für organische und anorganische Verbindungen dar.

Ionische Flüssigkeiten gewinnen als Lösungsmittel wie beispielsweise zur Durchführung chemischer Reaktionen zunehmend an Bedeutung. P. Wasserscheid et al., Angew. Chem. 112 (2000), Seite 3926 bis 3945 gibt etwa einen Überblick über deren Einsatz in der homogenen Übergangsmetallkatalyse. Von großer Bedeutung ist dabei die Reinheit der eingesetzten ionischen Flüssigkeit, da Verunreinigungen den Verlauf der chemischen Reaktionen im Allgemeinen negativ beeinflussen. So weisen beispielsweise P. Dyson et al. in Electrochemical Society Proceedings, Volume 99-41, Seite 161 bis 168 auf Probleme beim Einsatzes von chloridhaltigen ionischen Flüssigkeiten in der Flüssigphasenhydrierung und bei der Suzuki-Reaktion hin. Bei der Herstellung ionischer Flüssigkeiten sind daher hohe Anforderungen an die Reinheit des gewünschten Produkts zu stellen.

Eine wichtige Gruppe der ionischen Flüssigkeiten stellen die substituierten Imidazoliumsalze dar. Im Allgemeinen werden diese aus dem entsprechenden N-substituierten Imidazol durch Alkylierung des zweiten Stickstoffs gewonnen.

WO 02/34722 beschreibt zwei verschiedene Wege zur Herstellung von 1,2,3-substituierten, von 1,2,3,4-substituierten und von 1,2,3,4,5-substituierten Imidazoliumsalzen: (1) Bei der indirekten Route wird das entsprechende, substituierte Imidazol mit einem organischen Halogenid umgesetzt und das Halogenidion des substituierten Imidazolium-halogenids durch Ionenaustausch durch das gewünschte Anion ausgetauscht. (2) Bei der direkten Route wird das entsprechende, substituierte Imidazol mit einem Alkyltriflat oder einem Trialkyloxoniumsalz des gewünschten Anions (z.B. Triethyloxonium-tetrafluoroborat) umgesetzt. Nachteilig an der Herstellung über die indirekte Route (1) ist der hohe Aufwand durch den nachfolgend erforderlichen Ionenaustausch und die gegebenenfalls damit verbundene Extraktion des Produkts mit einem organischen Lösungsmittel sowie der verbleibende Restgehalt an Halogenidionen, welcher beispielsweise die Übergangsmetall katalysierten Reaktionen negativ beein-

flussen kann. Nachteilig an der Herstellung über die direkte Route (2) ist, dass das Alkylierungsreagenz sowohl den Substituenten als auch das Anion festlegt und somit die Variationsbreite und Flexibilität in Bezug auf das Anion einschränkt.

- 5 EP-A 1 182 196 lehrt die halogenidfreie Herstellung von 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen durch Umsetzung des zugrundeliegenden 1-substituierten Imidazols mit dem entsprechenden organischen Disulfat als Alkylierungsmittel und anschließendem Ionenaustausch mit einem Metallsalz, welches das gewünschte Anion enthält. So erfolgt beispielsweise die Herstellung von 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-tetrafluoroborat durch
- 10 Umsetzung von 1-Butylimidazol mit Dimethylsulfat, nachfolgender Behandlung mit Natrium-tetrafluoroborat und mehrfache Extraktion des Produkts mit Methylenchlorid. Das genannte Verfahren führt zwar zu anscheinend chloridfreien 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen, besitzt aber den entscheidenden Nachteil des Einsatzes von organischem Disulfat, welches aufgrund seiner karzinogenen und ätzenden Wirkung ein erhöhtes
- 15 Sicherheitsrisiko darstellt und daher einen enormen Sicherheitsaufwand bedingt. Des Weiteren ist der Ionenaustausch durch Zugabe eines Metallsalzes, welches das gewünschte Anion enthält, sehr aufwändig, zumal der Ansatz anschließend extraktiv unter Einsatz eines organischen Lösungsmittels aufzuarbeiten ist.
- 20 WO 01/40146 beschreibt die Herstellung von 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen durch Umsetzung des zugrundeliegenden 1-substituierten Imidazols mit einem fluorierten Ester, wie beispielsweise einem Trifluoressigsäureester, oder einem Alkylsulfonat als Alkylierungsmittel in Gegenwart eines Lösungsmittels. Durch anschließende Umsetzung des erhaltenen Produkts mit der Säure des gewünschten Anions, wie beispielsweise Tetrafluorborosäure oder Hexafluorphosphorsäure, wird das gewünschte
- 25 1,3-substituierte Imidazoliumsalz nahezu halogenid- und metallfrei gewonnen. Nachteilig an diesem Verfahren ist die Verunreinigung des gewünschten 1,3-substituierten Imidazoliumsalzes mit Spuren der in der Synthese eingesetzten Verbindungen beziehungsweise deren Reaktionsprodukten, wie beispielsweise von überschüssigem Alkylierungsmittel, Salzen des eingesetzten 1-substituierten Imidazols, des eingesetzten Lösungsmittels oder dem 1,3-substituierten Imidazoliumsalz mit dem fluorierten Säureanion oder dem Sulfonat.
- 30 WO 96/18459 offenbart die Herstellung halogenidfreier ionischer Flüssigkeiten durch Umsetzung eines Halogenids des gewünschten Imidazolium-, Pyridinium- oder Phosphonium-Kations mit einem Bleisalz, dessen Anion das für die ionische Flüssigkeit gewünschte Anion darstellt und die Abtrennung des ausgefallenen Bleihalogenids. Nachteilig an dem beschriebenen Verfahren ist neben dem Einsatz stöchiometrischer Mengen an toxischen Bleisalzen und der damit verbundene Anfall stöchiometrischer
- 35 Mengen an zu entsorgenden Bleihalogeniden vor allem die signifikante Verunreinigung
- 40

des Produkts mit diesen Bleiverbindungen, wie insbesondere aus J.T. Hamill et al., Chem. Comm. 2000, Seite 1929 bis 1930 hervorgeht.

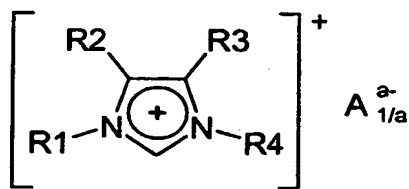
5 Nachteilig an den oben genannten Verfahren zur Herstellung von substituierten Imidazoliumsalzen ist der Erhalt eines mit Nebenprodukten verunreinigten Produkts, welches bei der Verwendung der substituierten Imidazoliumsalze zu negativen Auswirkungen führen kann.

10 WO 01/77081 offenbart ein Verfahren, bei dem gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalze, welche weder mit Halogenid- noch mit Metallionen verunreinigt sind, hergestellt werden können. Als Einsatzstoff dient ein 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz, welches beispielsweise auf herkömmlichem Wege hergestellt wurde, wobei das Anion von dem später gewünschten Anion durchaus verschieden sein kann. Das 1,3-substituierte Imidazoliumsalz wird bei dem genannten Verfahren in Gegenwart einer starken Base, 15 beispielsweise einem Alkoholat, unter reduziertem Druck erhitzt, wobei sich das entsprechende 1,3-substituierte Imidazolium-Carben bildet und abdestilliert. Dieses wird in einer Vorlage als Reinstoff kondensiert. Anschließend wird das kondensierte Carben mit der Säure des gewünschten Anions oder einem Alkohol unter Bildung des gereinigten 1,3-substituierten Imidazoliumsalzes umgesetzt. Nachteilig an diesem Verfahren ist 20 die in A.J. Arduengo et al., J. Am. Chem. Soc. 114, 1992, Seite 5530 bis 5534 beschriebene Tatsache, dass sterisch nicht stark gehinderte Carbene zwar in Lösung für einige Tage stabil sind, jedoch als Reinsubstanz sehr instabil sind. So zersetzt sich beispielsweise reines 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden selbst bei tiefen Temperaturen unter Braunfärbung und Bildung eines viskosen Produkts. Selbst wenn durch die in 25 WO 01/77081 genannten Beispiele gezeigt werden konnte, dass 1-Ethyl-3-methylimidazol-2-yliden, 1-Butyl-3-methylimidazol-2-yliden, 1-Hexyl-3-methylimidazol-2-yliden und 1-Octyl-3-methylimidazol-2-yliden in sehr kleinen Mengen in einer Kugelrohr-Apparatur gewonnen und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, führen die zwangsläufig gebildeten viskosen Nebenprodukte zu einer erneuten Verunreinigung 30 des gewünschten 1,3-substituierten Imidazoliumsalzes. Die Menge der viskosen Nebenprodukte nimmt dabei mit steigender Größe des Produktionsansatzes aufgrund der längeren Verweilzeit noch zu, so dass bei einer technischen Anwendung des Verfahrens nur ein stark verunreinigtes Produkt erhalten werden kann. Ein starkes Herunterkühlen der Destillationsvorlage auf Temperaturen unterhalb 0°C ist technisch sehr 35 aufwändig und energieintensiv.

Demgemäß bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von gereinigten 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen zu finden, welches die oben genannten Nachteile nicht mehr besitzt, in Bezug auf die Wahl der Substituenten des Imidazolium-Kations 40 und die Wahl des Anions eine große Variabilität und Flexibilität aufweist und in tech-

nisch einfacher Art und Weise mit hoher Ausbeute zu reinen bis hochreinen 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen führt.

- 5 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von gereinigten 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen der allgemeinen Formel (I)



(I),

in der

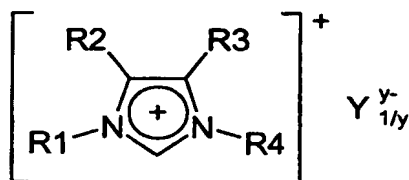
- 10 * die Reste R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, bedeuten, wobei die jeweils benachbarten Reste R¹ und R², R² und R³ sowie R³ und R⁴ auch miteinander verbunden sein können und die Reste R² und R³ zusätzlich noch unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder eine funktionelle Gruppe bedeuten;

20 und

- * A^{a-} für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure H_aA (III) steht, wobei a eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungszustand des Anions wiedergibt,

25

durch Umsetzung eines 1,3-substituierten Imidazoliumsalzes der allgemeinen Formel (II),

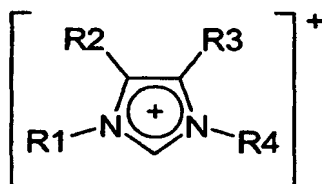


(II),

- 30 in der die Reste R¹, R², R³ und R⁴ die oben genannte Bedeutung besitzen und das Anion Y^{y-} für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure H_yY (IV) steht, wobei y eine ganze, positive Zahl ist und den La-

- dungszustand des Anions wiedergibt, mit einer starken Base bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 250°C unter Abdestillation des gebildeten 1,3-substituierten Imidazol-2-ylidens gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen Zustand mit der Protonensäure H_aA (III) in Kontakt bringt und/oder das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen oder kondensierten Zustand in eine, die Protonensäure H_aA (III) enthaltende Vorlage leitet.

- Das durch das erfindungsgemäße Verfahren herstellbare gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I) enthält das 1,3-substituierte Imidazoliumkation der allgemeinen Formel (Ia)



(Ia),

in der

- die Reste R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, bedeuten, wobei die jeweils benachbarten Reste R¹ und R², R² und R³ sowie R³ und R⁴ auch miteinander verbunden sein können und die Reste R² und R³ zusätzlich noch unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder eine funktionelle Gruppe bedeuten.
- Als Heteroatome kommen prinzipiell alle Heteroatome in Frage, welche in der Lage sind, formell eine -CH₂-, eine -CH=, eine C≡ oder eine =C= -Gruppe zu ersetzen. Enthält der Kohlenstoff enthaltende Rest Heteroatome, so sind Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor und Silizium bevorzugt. Als bevorzugte Gruppen seien insbesondere -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NR-, -N=, -PR-, -PR₂ und -SiR₂- genannt, wobei es sich bei den Resten R um den verbleibenden Teil des Kohlenstoff enthaltenden Rests handelt. Der Kohlenstoff enthaltende Rest kann dabei im Falle von R² und R³ auch direkt über das Heteroatom an den Imidazoliumring gebunden sein.
- Als funktionelle Gruppen kommen prinzipiell alle funktionellen Gruppen in Frage, welche an ein Kohlenstoffatom oder ein Heteroatom gebunden sein können. Als geeignete Beispiele seien -OH (Hydroxy), =O (insbesondere als Carbonylgruppe), -NH₂ (Amino),

=NH (Imino), -COOH (Carboxy), -CONH₂ (Carboxamid) und -CN (Cyano) genannt. Funktionelle Gruppen und Heteroatome können auch direkt benachbart sein, so dass auch Kombinationen aus mehreren benachbarten Atomen, wie etwa -O- (Ether), -S- (Thioether), -COO- (Ester), -CONH- (sekundäres Amid) oder -CONR- (tertiäres Amid), mit umfasst sind, beispielsweise Di-(C₁-C₄-Alkyl)-amino, C₁-C₄-Alkyloxycarbonyl oder C₁-C₄-Alkyloxy.

Als Halogene seien Fluor, Chlor, Brom und Iod genannt.

10 Bevorzugt werden beim erfindungsgemäßen Verfahren gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalze (I) hergestellt, bei denen die Reste R² und R³ unabhängig voneinander

- Wasserstoff;
- Halogen; oder
- 15 • eine funktionelle Gruppe;

und die Reste R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander jeweils

- 20 • gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes und/oder durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₁- bis C₁₈-Alkyl;
- gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes und/oder durch ein oder
25 mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂- bis C₁₈-Alkenyl;
- gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₆- bis C₁₂-Aryl;
- gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₅- bis C₁₂-Cycloalkyl;
- 30 • gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₅- bis C₁₂-Cycloalkenyl; oder
- einen gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyc-
35 lus bedeuten; oder

benachbarte Reste R¹ und R², R² und R³ sowie R³ und R⁴ gemeinsam
40

- einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden.

Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertem C₁- bis C₁₈-Alkyl handelt es sich bevorzugt um Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Undecyl, 1-Dodecyl, 1-Tridecyl, 1-Tetradecyl, 1-Pentadecyl, 1-Hexadecyl, 1-Heptadecyl, 1-Octadecyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl, Benzyl (Phenylmethyl), Diphenylmethyl (Benzhydryl), Triphenylmethyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, α,α -Dimethylbenzyl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Butoxycarbonylethyl, 1,2-Di-(methoxycarbonylethyl), Methoxy, Ethoxy, Formyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl, 6-Ethoxyhexyl, Acetyl, C_nF_{2(n-a)+(1-b)}H_{2a+b} mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1 (beispielsweise CF₃, C₂F₅, CH₂CH₂-C_(n-2)F_{2(n-2)+1}, C₆F₁₃, C₈F₁₇, C₁₀F₂₁, C₁₂F₂₅), Methoxymethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-(Methoxycarbonylethyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonylethyl)-ethyl, 2-(n-Butoxycarbonylethyl)-ethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxaoctyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-

undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.

Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes und/oder durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C_2 - bis C_{18} -Alkenyl handelt es sich bevorzugt um Vinyl, 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl oder $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$ mit $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ und $b = 0$ oder 1.

Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C_6 - bis C_{12} -Aryl handelt es sich bevorzugt um Phenyl, Toly, Xylyl, α -Naphthyl, β -Naphthyl, 4-Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, iso-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methyl-naphthyl, Isopropyl-naphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 2,4-Dinitrophenyl, 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl, Ethoxymethylphenyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl oder $C_6F_{(5-a)}H_a$ mit $0 \leq a \leq 5$.

Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C_5 - bis C_{12} -Cycloalkyl handelt es sich bevorzugt um Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl, $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$ mit $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ und $b = 0$ oder 1 sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z.B. Norbornyl oder Norbornenyl.

Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C_5 - bis C_{12} -Cycloalkenyl handelt es sich bevorzugt um 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl oder $C_nF_{2(n-a)-3(1-b)}H_{2a-3b}$ mit $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ und $b = 0$ oder 1.

Bei einen gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus handelt es sich bevorzugt um Furyl, Thiophenyl, Pyrrol, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrrol, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl oder Difluorpyridyl.

10 Bilden die benachbarte Reste R^1 und R^2 , R^2 und R^3 sowie R^3 und R^4 gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring, so handelt es sich bevorzugt um 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 2-Oxa-15 1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propenylen, 1-Aza-1,3-propenylen, 1-C₁-C₄-Alkyl-1-aza-1,3-propenylen, 1,4-Buta-1,3-dienylen, 1-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen oder 2-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen.

20 Enthalten die oben genannten Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen, so ist die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

25 Enthalten die oben genannten Reste Heteroatome, so befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt mindestens zwei Kohlenstoffatome.

30 Besonders bevorzugt stehen die Reste R^1 und R^4 unabhängig voneinander für unverzweigtes oder verzweigtes C₁- bis C₁₂-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 35 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Undecyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Hexadecyl, 1-Octadecyl, 2-Hydroxyethyl, Benzyl, 3-Phenylpropyl, Vinyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)-ethyl, Dimethylamino, 40 Diethylamino, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl, Pentafluorethyl, Hepta-

fluorpropyl, Heptafluorisopropyl, Nonafluorbutyl, Nonafluorisobutyl, Undecylfluorpentyl, Undecylfluorisopentyl, für 6-Hydroxyhexyl oder Propylsulfonsäure.

5 Besonders bevorzugt stehen die Reste R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - bis C_{12} -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)-ethyl, Dimethylamino, Diethylamino, Chlor, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl, Heptafluorisopropyl, Nonafluorbutyl, Nonafluorisobutyl, Undecylfluorpentyl, Undecylfluorisopentyl oder für 6-Hydroxyhexyl.

20 Ganz besonders bevorzugt stellt man beim erfindungsgemäßen Verfahren ein gereinigtes 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (I) her, bei dem die Reste R^1 und R^4 unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 1-Pentyl, 1-Hexyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Hexadecyl, 1-Octadecyl, 1-(2-Ethyl)hexyl, Benzyl, 3-Phenylpropyl, 6-Hydroxyhexyl oder Phenyl und die Reste R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 1-Hexyl, 6-Hydroxyhexyl, Phenyl oder Chlor stehen.

25 Ganz besonders bevorzugt stellt man beim erfindungsgemäßen Verfahren ein gereinigtes 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (I) her, welches als 1,3-substituiertes Imidazoliumkation 1,3-Dimethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-propylimidazolium, 1-Isopropyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-pentylimidazolium, 1-Hexyl-3-methylimidazolium, 1-Heptyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-octylimidazolium, 1-Decyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-benzylimidazolium, 1-Methyl-3-(3-phenylpropyl)imidazolium, 1-(2-Ethyl)hexyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-nonylimidazolium, 1-Methyl-3-decylimidazolium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium oder 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium enthält.

35 Das durch das erfindungsgemäße Verfahren herstellbare gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I) enthält das Anion A^a , wobei dieses für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure H_aA (III) steht, wobei a eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungszustand des Anions wiedergibt.

Als teildeprotoniertes Anion ist ein Anion aus einer mehrwertigen Säure zu verstehen, welches noch ein oder mehrere deprotonierbare Wasserstoffatome enthält. Entsprechend ist als volldeprotoniertes Anion ein Anion zu verstehen, welches keine weiteren deprotonierbaren Wasserstoffatome enthält.

5

Bevorzugt werden beim erfindungsgemäßen Verfahren gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalze (I) hergestellt, bei denen das Anion A^{\pm} für

- 10 Fluorid; Hexafluorophosphat; Hexafluoroarsenat; Hexafluoroantimonat; Trifluoroarsenat; Nitrit; Nitrat; Sulfat; Hydrogensulfat; Carbonat; Hydrogencarbonat; Phosphat; Hydrogenphosphat; Dihydrogenphosphat; Vinylphosphonat; Dicyanamid; Bis(pentafluoroethyl)phosphinat; Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat; Tris(heptafluoropropyl)-trifluorophosphat; Bis[oxalato(2-)]borat; Bis[salicylato(2-)]borat; Bis[1,2-benzoldiolato-
- 15 (2-)-O,O']borat; Tetracyanoborat; Tetracarbonylcobaltat;

tetrasubstituiertes Borat der allgemeinen Formel (Va) $[BR^aR^bR^cR^d]^-$, wobei R^a bis R^d unabhängig voneinander für Fluor oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;

20

,organisches Sulfonat der allgemeinen Formel (Vb) $[R^e-SO_3]^-$, wobei R^e für einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht;

25

Carboxylat der allgemeinen Formel (Vc) $[R^f-COO]^-$, wobei R^f für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht;

30

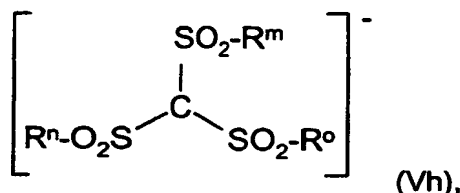
(Fluoralkyl)fluorophosphat der allgemeinen Formel (Vd) $[PF_x(C_yF_{2y+1-z}H_z)_{6-x}]^-$, wobei $1 \leq x \leq 6$, $1 \leq y \leq 8$ und $0 \leq z \leq 2y+1$;

Imid der allgemeinen Formeln (Ve) $[R^g-SO_2-N-SO_2-R^h]^-$, (Vf) $[R^i-SO_2-N-CO-R^j]^-$ oder (Vg) $[R^k-CO-N-CO-R^l]^-$, wobei R^g bis R^l unabhängig voneinander für Wasserstoff oder

40

einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;

Methid der allgemeinen Formel (Vh)



10

wobei R^m bis R^o unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;

organisches Sulfat der allgemeinen Formel (Vi) $[\text{R}^p\text{O-SO}_3]^-$, wobei R^p für einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht; oder

Halometallat der allgemeinen Formel (Vj) $[\text{M}_q\text{Hal}_r]^{s-}$, wobei M für ein Metall und Hal für Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht, q und r ganze positive Zahlen sind und die Stöchiometrie des Komplexes angeben und s eine ganze positive Zahl ist und die Ladung des Komplexes angibt;

steht.

Die Ladung "a-" des Anions A^a beträgt "1-", "2-" oder "3-". Als Beispiele zweifach negativ geladener Anionen seien Sulfat, Hydrogenphosphat und Carbonat genannt. Als Beispiel eines dreifach negativ geladenen Anions sei Phosphat genannt.

Als Heteroatome kommen prinzipiell alle Heteroatome in Frage, welche in der Lage sind, formell eine $-\text{CH}_2-$, eine $-\text{CH}=$, eine $\text{C}\equiv$ oder eine $=\text{C}=$ -Gruppe zu ersetzen. Enthält der Kohlenstoff enthaltende Rest Heteroatome, so sind Sauerstoff, Stickstoff,

Schwefel, Phosphor und Silizium bevorzugt. Als bevorzugte Gruppen seien insbesondere -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NR-, -N=, -PR-, -PR₂ und -SiR₂- genannt, wobei es sich bei den Resten R um den verbleibenden Teil des Kohlenstoff enthaltenden Rests handelt.

5

Als funktionelle Gruppen kommen prinzipiell alle funktionellen Gruppen in Frage, welche an ein Kohlenstoffatom oder ein Heteroatom gebunden sein können. Als geeignete Beispiele seien -OH (Hydroxy), =O (insbesondere als Carbonylgruppe), -NH₂ (Amino), =NH (Imino), -COOH (Carboxy), -CONH₂ (Carboxamid) und -CN (Cyano) genannt.

10 Funktionelle Gruppen und Heteroatome können auch direkt benachbart sein, so dass auch Kombinationen aus mehreren benachbarten Atomen, wie etwa -O- (Ether), -S- (Thioether), -COO- (Ester), -CONH- (sekundäres Amid) oder -CONR- (tertiäres Amid), mit umfasst sind,

15 Als Halogene seien Fluor, Chlor, Brom und Iod genannt.

Als Kohlenstoff enthaltende organische, gesättigte oder ungesättigte, acyclische oder cyclische, aliphatische, aromatische oder araliphatische Reste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen die Reste R^a bis R^d beim tetrasubstituiertes Borat (Va), der Rest R^e beim organischen Sulfonat (Vb), der Rest R^f beim Carboxylat (Vc) und die Reste R^g bis Rⁱ bei den Imiden (Ve), (Vf) und (Vg) unabhängig voneinander bevorzugt für

- C₁- bis C₃₀-Alkyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO-, -CO-O- oder -CO-N< substituierte Komponenten, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacontyl, Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl, Methoxy, Ethoxy, Formyl, Acetyl oder C_nF_{2(n-a)+(1-b)}H_{2a+b} mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1 (beispielsweise CF₃, C₂F₅, CH₂CH₂-C_(n-2)F_{2(n-2)+1}, C₆F₁₃, C₈F₁₇, C₁₀F₂₁, C₁₂F₂₅);

- C₃- bis C₁₂-Cycloalkyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-substituierte Komponenten, wie beispielsweise Cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl, 4-Methyl-1-cyclohexyl oder
5 C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;
- C₂- bis C₃₀-Alkenyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-substituierte Komponenten, wie beispielsweise 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl oder
10 C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;
- C₃- bis C₁₂-Cycloalkenyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-substituierte Komponenten, wie beispielsweise 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl oder C_nF_{2(n-a)-3(1-b)}H_{2a-3b} mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1; und
15
- Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen und deren alkyl-, aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-substituierte Komponenten, wie beispielsweise Phenyl, 2-Methyl-phenyl- (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl, 4-Phenyl-phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl oder C₆F_(5-a)H_a mit 0 ≤ a ≤ 5.
20

Handelt es sich bei dem Anion A^{a-} um ein tetrasubstituiertes Borat (Va) [BR^aR^bR^cR^d]⁻, so sind bei diesem bevorzugt alle vier Reste R^a bis R^d identisch, wobei diese bevorzugt
25 für Fluor, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Phenyl, 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl stehen. Besonders bevorzugte tetrasubstituierte Borate (Va) sind Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat und Tetra[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat.

Handelt es sich bei dem Anion A^{a-} um ein organisches Sulfonat (Vb) [R^e-SO₃]⁻, so steht der Rest R^e bevorzugt für Methyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, p-Tolyl oder C₉F₁₉.
30 Besonders bevorzugte organische Sulfonate (Vb) sind Trifluormethansulfonat (Triflat), Methansulfonat, p-Tolylsulfonat, Nonadecafluorononansulfonat (Nonafat), Dimethylkolmonomethyl-ethersulfat und Octylsulfat.

Handelt es sich bei dem Anion A^{a-} um ein Carboxylat (Vc) [R^f-COO]⁻, so steht der Rest R^f bevorzugt für Wasserstoff, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Phenyl, Hydroxy-phenylmethyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl, Ethenyl (Vinyl), 2-Propenyl, -CH=CH-COO⁻, cis-8-Heptadecenyl, -CH₂-C(OH)(COOH)-CH₂-COO⁻ oder unverzweigtes oder verzweigtes C₁- bis C₁₈-Alkyl, wie
40 beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl

(Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Heptadecyl. Besonders bevorzugte Carboxylate (Vc) sind Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Valeriat, Benzoat, Mandelat, Trichloracetat, Dichloracetat, Chloracetat, Trifluoracetat, Difluoracetat, Fluoracetat.

10

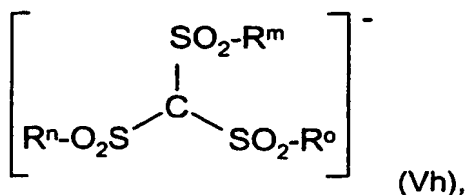
Handelt es sich bei dem Anion A^{\ominus} um ein (Fluoralkyl)fluorphosphat (Vd) $[PF_x(C_yF_{2y+1-z}H_z)_{6-x}]^-$, so ist z bevorzugt 0. Besonders bevorzugt sind (Fluoralkyl)-fluorphosphate (Vd), bei denen $z = 0$, $x = 3$ und $1 \leq y \leq 4$, konkret $[PF_3(CF_3)_3]^-$, $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$, $[PF_3(C_3F_7)_3]^-$ und $[PF_3(C_4F_7)_3]^-$.

15

Handelt es sich bei dem Anion A^{\ominus} um ein Imid (Ve) $[R^g-SO_2-N-SO_2-R^h]^-$, (Vf) $[R^i-SO_2-N-CO-R^j]^-$ oder (Vg) $[R^k-CO-N-CO-R^l]^-$, so stehen die Reste R^g bis R^l unabhängig voneinander bevorzugt für Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Phenyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl oder unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - bis C_{12} -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl. Besonders bevorzugte Imide (Ve), (Vf) und (Vg) sind $[F_3C-SO_2-N-SO_2-CF_3]^-$ (Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid), $[F_5C_2-SO_2-N-SO_2-C_2F_5]^-$ (Bis(pentafluoroethylsulfonyl)imid), $[F_3C-SO_2-N-CO-CF_3]^-$, $[F_3C-CO-N-CO-CF_3]^-$ und jene, in denen die Reste R^g bis R^l unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Phenyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Fluormethyl stehen.

35

Handelt es sich bei dem Anion A^{\ominus} um ein Methid (Vh)



so stehen die Reste R^m bis R^o unabhängig voneinander bevorzugt für Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Phenyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl oder unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - bis C_{12} -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl. Besonders bevorzugte Methide (Vh) sind $[(F_3C-SO_2)_3C]^-$ (Tris(trifluoromethylsulfonyl)methid), $[(F_5C_2-SO_2)_3C]^-$ (Bis(pentafluoroethylsulfonyl)methid) und jene, in denen die Reste R^m bis R^o unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Phenyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Fluormethyl stehen.

Handelt es sich bei dem Anion A^+ um ein organisches Sulfat (Vi) $[R^pO-SO_3]^-$, so steht der Rest R^p bevorzugt für einen verzweigten oder unverzweigten C_1 - bis C_{30} -Alkylrest und besonders bevorzugt für Methylsulfat, Ethylsulfat, Propylsulfat, Butylsulfat, Pentylsulfat, Hexylsulfat, Heptylsulfat oder Octylsulfat.

Handelt es sich bei dem Anion A^+ um ein Halometallat (Vj) $[M_qHal_r]^{s-}$, so steht M bevorzugt für Aluminium, Zink, Eisen, Cobalt, Antimon oder Zinn. Hal steht bevorzugt für Chlor oder Brom und ganz besonders bevorzugt für Chlor. q ist bevorzugt 1, 2 oder 3 und r und s ergeben sich entsprechend der Stöchiometrie und Ladung des Metallions.

Ganz besonders bevorzugt stellt man beim erfindungsgemäßen Verfahren ein gereinigtes 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I) her, welches als Anion A^+ Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Trifluormethansulfonat, Methansulfonat, Formiat, Acetat, Mandelat, Nitrat, Nitrit, Trifluoracetat, Sulfat, Hydrogensulfat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Propylsulfat, Butylsulfat, Pentylsulfat, Hexylsulfat, Heptylsulfat, Octylsulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Propionat, Tetrachloroaluminat, $Al_2Cl_7^-$, Chlorozinkat, Chloroferrat, Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (Triflimid), Bis(pentafluoroethylsulfonyl)imid, Tris(trifluoromethylsulfonyl)methid (Methid), Bis(pentafluoroethylsulfonyl)methid, p-Tolylsulfonat (Tosylat), Bis[salicylato(2-)]borat, Tetracarbonylcobaltat, Dimethylenglykolmonomethylethersulfat, Oleat, Stearat, Acrylat, Methacrylat, Maleinat, Hydrogencitrat, Vinyl-phosphonat, Bis(pentafluoroethyl)phosphinat, Bis[oxalato(2-)]borat, Bis[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']borat, Dicyanamid, Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat, Tris(heptafluoropropyl)trifluorophosphat, Tetracyanoborat oder Chlorocobaltat enthält.

Ganz besonders bevorzugt stellt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als gereinigtes 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (I) das Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Trifluormethansulfonat, Methansulfonat, Formiat, Acetat, Trifluoracetat, Sulfat, Hydrogensulfat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Propylsulfat, Butylsulfat, Pentylsulfat, Hexylsulfat, Heptylsulfat, Octylsulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Propionat, Tetrachloroaluminat, Al_2Cl_7^- , Chlorozinkat, Chloroferrat, Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid, Bis(pentafluoroethylsulfonyl)imid, Tris(trifluoromethylsulfonyl)methid, Bis(pentafluoroethylsulfonyl)methid, p-Tolylsulfonat des 1,3-Dimethylimidazoliums, 1-Ethyl-3-methylimidazoliums und 1-Butyl-3-methylimidazoliums her.

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (II) enthält das 1,3-substituierte Imidazoliumkation (Ia) wie weiter oben definiert und somit identisch ist mit dem 1,3-substituierte Imidazoliumkation (Ia) des herzustellenden gereinigten 1,3-substituierten Imidazoliumsalkalies (I), und das Anion Y^+ , welches für ein teil- oder volldeprotoniertes Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure H_yY (IV) steht, wobei y eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungszustand des Anions wiedergibt. Als Anion Y^+ sind prinzipiell alle teil- oder volldeprotoniertes Anionen einer anorganischen oder organischen Protonensäure geeignet, welche mit dem 1,3-substituierten Imidazoliumkation (Ia) Salze bilden. Bevorzugt steht Y^+ für ein teil- oder volldeprotoniertes Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure, wie es bei der Definition des Anions A^+ beschrieben ist sowie für Chlorid, Bromid und Iodid.

Besonders bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren ein 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (II) ein, welches als Anion Y^+ Chlorid, Bromid, Methansulfonat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Hydrogensulfat, Diethylphosphat, Tosylat oder Methylsulfat enthält.

Das einzusetzende 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (II) ist beispielsweise durch allgemein bekannte Synthesen, wie etwa durch Alkylierung des entsprechenden 1-substituierten Imidazols zugänglich.

Als starke Base können beim erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell alle Basen eingesetzt werden, welche unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wie beispielsweise Druck und Temperatur in der Lage sind, das eingesetzte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (II) zum entsprechenden 1,3-substituierten Imidazol-2-yliden umzusetzen. Als geeignete starke Basen seien beispielsweise Alkoholate, wie etwa die Alkali- und Erdalkalisalze von aliphatischen Alkoholen, Hydroxide wie etwa die Alkali- und Erdalkalihydroxide (z.B. Natrium-, Kalium oder Kalziumhydroxid und deren Kronenetherkom-

plexe, Oxide wie etwa die Alkali- und Erdalkalioxide (z.B. Natrium-, Kalium oder Kalziumoxid), Carbonate und Hydrogencarbonate wie etwa die Alkali- und Erdalkalivarbonate und -hydrogencarbonate (z.B. Natrium- oder Kaliumcarbonat oder -hydrogencarbonat), Ammoniak, Amine, Metallhydride wie etwa Natrium- oder Kaliumhydrid, Lithiumborhydrid, Lithiumaluminiumhydrid, Butyllithium, Phenolate wie etwa Natrium- oder Kaliumphenolat und deren Kronenetherkomplexe, Amidine, Amide wie etwa Natriumamid, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) oder 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) genannt. Bevorzugt setzt man als starke Base Alkali C₁- bis C₆-Alkylate, wie beispielsweise Methylat, Ethylat, n-Butylat, sek.-Butylat, iso-Butylat, tert.-Butylat, Pentylat oder Hexylat ein. Ganz besonders bevorzugt setzt man Natriummethylat, Natriumethylat oder Kalium-tert.-butylat ein.

Die molare Menge an zugesetzter starker Base beträgt im Allgemeinen 0,8 bis 5, bevorzugt 0,9 bis 3 und besonders bevorzugt 1,0 bis 1,1, bezogen auf die molare Menge an 1,3-substituiertem Imidazoliumkation (Ia).

Die Umsetzung zwischen dem 1,3-substituierten Imidazoliumsalz (II) und der starken Base zum entsprechenden 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden erfolgt bei einer Temperatur von 20 bis 250°C, bevorzugt von 20 bis 200°C und besonders bevorzugt von 25 bis 150°C. Im Allgemeinen führt man die Umsetzung bei einem Druck von 0,0001 bis 0,15 MPa abs, bevorzugt von 0,0001 bis 0,1 MPa abs und besonders bevorzugt von 0,005 bis 0,05 MPa abs durch.

Die Umsetzung kann prinzipiell in allen Apparaten erfolgen, welche eine entsprechende Vermischung des eingesetzten 1,3-substituierten Imidazoliumsalz (II) und der starken Base erlauben und aus denen die Abdestillation des gebildeten 1,3-substituierte Imidazol-2-ylidens möglich ist. Als Beispiele seien Rührkessel, Dünnschichtverdampfer, Flashverdampfer und Destillationskolonnen genannt.

Kern der vorliegenden Erfindung ist die Maßnahme, dass man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen Zustand mit der Protonensäure H_aA (III) in Kontakt bringt und/oder das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen oder kondensierten Zustand in eine, die Protonensäure H_aA (III) enthaltende Vorlage leitet. Dadurch wird im gesamten Verfahren eine nur kurze Verweilzeit des 1,3-substituierten Imidazol-2-ylidens und insbesondere des flüssigen 1,3-substituierten Imidazol-2-ylidens sichergestellt.

In einer bevorzugten Variante bringt man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen Zustand mit flüssiger und besonders bevorzugt gasförmiger Protonensäure H_aA (III) in Kontakt und isoliert das kondensierte, gereinigte 1,3-sub-

stituierte Imidazoliumsalz (I). Die Inkontaktbringung kann beispielsweise in einer Destillationskolonne oder einer bevorzugt gepackten Verweilzeitstrecke erfolgen. Das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden und die Protonensäure H_3A (III) werden dabei bevorzugt im Gegenstrom miteinander in Kontakt gebracht, wobei das gebildete, gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I) aufgrund seines hohen Siedepunktes kondensiert und nach unten abgeführt wird, so dass das gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I) direkt als gewünschtes Endprodukt zugänglich ist. Als geeignete Reaktionsapparate hierfür seien allgemein Apparate, in denen zwei Gasströme vermischt bzw. in Kontakt gebracht werden können, beispielsweise Destillationskolonnen oder Rohrreaktoren genannt.

In einer anderen bevorzugten Variante leitet man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen Zustand in eine, die Protonensäure H_3A (III) enthaltende Vorlage und isoliert daraus das gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I). Als geeignete Apparate seien beispielsweise Rührkessel mit Gaseinleitungsvorrichtung, Rührkessel mit Kolonne, Kondensator und Vorlage genannt. Im Allgemeinen ist es von Vorteil, die Vorlage zu kühlen, um einer Verdampfung der vorgelegten Protonensäure (III) entgegenzuwirken. Bei dem gasförmigen 1,3-substituierten Imidazol-2-yliden kann es sich beispielsweise um das gasförmige Kopfprodukt einer Destillationskolonne oder direkt um den gasförmigen Strom aus dem Apparat, in dem die Bildung des 1,3-substituierten Imidazol-2-ylidens erfolgt, handeln. Im Allgemeinen setzt man die Protonensäure (III) gegenüber dem 1,3-substituierten Imidazol-2-yliden in stöchiometrischer oder überstöchiometrischer Menge ein. Überschüssige Protonensäure (III) entfernt man dann nach der Reaktion in einfacher Weise durch Abdestillation oder durch flüssig/flüssig-Extraktion, so dass das gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I) direkt als gewünschtes Endprodukt zugänglich ist.

In einer weiteren bevorzugten Variante kondensiert man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden in einem Kondensor, leitet es im kondensierten Zustand in eine, die Protonensäure H_3A (III) enthaltende Destillationsvorlage und isoliert daraus das gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I). Als geeignete Apparate seien beispielsweise Rührkessel mit Einleitungsvorrichtung genannt. Im Allgemeinen ist es von Vorteil, die Vorlage zu kühlen, um einer Verdampfung der vorgelegten Protonensäure (III) entgegenzuwirken. Im Allgemeinen setzt man die Protonensäure (III) gegenüber dem 1,3-substituierten Imidazol-2-yliden in stöchiometrischer oder überstöchiometrischer Menge ein. Überschüssige Protonensäure (III) entfernt man dann nach der Reaktion in einfacher Weise durch Abdestillation oder durch flüssig/flüssig-Extraktion, so dass das gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I) direkt als gewünschtes Endprodukt zugänglich ist.

- Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind die 1,3-substituierten Imidazoliumsalze (I) mit einer besonders hohen Reinheit herstellbar. Sofern nicht das Chlorid-, Bromid- und Iodidsalz als gereinigtes 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (I) gewünscht ist, beträgt die Gesamtkonzentration an Chlorid-, Bromid- und Iodidionen bevorzugt
- 5 ≤ 100 Gew.-ppm, besonders bevorzugt ≤ 50 Gew.-ppm, ganz besonders bevorzugt ≤ 10 Gew.-ppm und insbesondere ≤ 5 Gew.-ppm. Sofern nicht gereinigtes 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (I) mit einem Metall-haltigen Anion gewünscht ist, beträgt die Metall-Gesamtkonzentration bevorzugt ≤ 100 Gew.-ppm, besonders bevorzugt ≤ 50 Gew.-ppm, ganz besonders bevorzugt ≤ 10 Gew.-ppm und insbesondere
- 10 ≤ 1 Gew.-ppm. Unter Metall-Gesamtkonzentration ist dabei die Gesamtkonzentration an Metall zu verstehen, welches sich in gebundener oder ungebundener, neutraler oder ionischer Form gelöst oder suspendiert im aufgeschmolzenen 1,3-substituierten Imidazoliumsalz (I) befindet.
- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht ein Verfahren zur Herstellung von gereinigten 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen, welches in Bezug auf die Wahl der Substituenten des Imidazolium-Kations und die Wahl des Anions eine große Variabilität und Flexibilität aufweist und in technisch einfacher Art und Weise mit hoher Ausbeute zu reinen bis hochreinen 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen führt. Beim erfindungsgemäßen Verfahren können 1,3-substituierte Imidazoliumsalze eingesetzt werden, welche auf beliebigem Wege hergestellt wurden. Diese können auch diverse Verunreinigungen enthalten. Somit stellt das erfindungsgemäße Verfahren keine nennenswerten Anforderungen an die Qualität des einzusetzenden 1,3-substituierten Imidazoliumsalzes. Durch den Reinigungsschritt über das gasförmige 1,3-substituierte Imidazol-2-
- 20 ylidin verbleiben die ursprünglich vorhandenen Verunreinigungen in der Vorlage. Die anschließende Umsetzung des 1,3-substituierte Imidazol-2-ylidens mit der gewünschten Protonensäure führt somit zu einem besonders reinen Produkt, welches beispielsweise ohne weitere Reinigung für Anwendungen auf dem Elektronik-Gebiet geeignet ist („electronic grade“). Durch die direkte Umsetzung des gasförmigen 1,3-substituierte
- 25 Imidazol-2-ylidens mit der gewünschten Protonensäure beziehungsweise die Einleitung des gasförmigen oder kondensierten 1,3-substituierte Imidazol-2-ylidens in eine, die Protonensäure enthaltende Vorlage wird die Bildung etwaiger Neben- oder Zersetzungsprodukte aus dem reaktiven 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden verhindert oder zumindest signifikant herabgesetzt.

35

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1

- 5 7 g (0,04 Mol) [BMIM]Cl wurden mit 3,24 g (0,06 Mol) Natriummethylat gemischt, worauf sich der Ansatz leicht gelblich verfärbte. Das gebildete 1-Butyl-3-methylimidazol-2-yliden wurde anschließend im Vakuum bei einer Übergangstemperatur von etwa 70°C abdestilliert und in einer von außen mit Trockeneis gekühlten Destillationsvorlage aufgefangen. Das erhaltene Destillat wurde sofort ^1H und ^{13}C NMR-spektroskopisch analysiert. Dabei konnte kein 1-Butyl-3-methylimidazol-2-yliden nachgewiesen werden. Das Destillat bestand aus nicht weiter identifizierten Zersetzungsprodukten.
- 10

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

- 15 22 g (0,15 Mol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (im Folgenden als [EMIM]Cl abgekürzt) wurden mit 25,2 g (0,225 Mol) Kalium-tert-butylat gemischt. Das gebildete 1-Ethyl-3-methylimidazol-2-yliden wurde anschließend im Vakuum bei einem Druck von 40 Pa abs und einer Übergangstemperatur von 52-57°C abdestilliert und in eine mit 9,0 g (0,15 Mol) Eisessig (konzentrierte Essigsäure) gefüllte und mit Eiswasser gekühlte Destillationsvorlage geleitet. Die Sumpftemperatur betrug 72-100°C. Beim Eintropfen des kondensierten 1-Ethyl-3-methylimidazol-2-ylidens in die Eisessig enthaltende Destillationsvorlage konnte eine exotherme Reaktion beobachtet werden. Das Gemisch in der Destillationsvorlage verfärbte sich dabei gelb-bräunlich. Zusammen mit dem vorgelegten Eisessig wurden insgesamt 21,7 g Destillat erhalten. Das
- 20 erhaltene Destillat wurde ^1H und ^{13}C NMR-spektroskopisch analysiert. Die Spektren zeigen Signale von [EMIM]-acetat sowie von überschüssiger Essigsäure und tert.-Butanol. Nach Abtrennung des überschüssigen Eisessigs und tert.-Butanols bei 80°C im Vakuum wurden 15,6 g EMIM-acetat erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 61%.
- 25

30

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

- 22 g (0,15 Mol) geschmolzenes [EMIM]Cl wurden mit 25,2 g (0,225 Mol) Kalium-tert-butylat gemischt. Das gebildete 1-Ethyl-3-methylimidazol-2-yliden wurde anschließend
- 35 im Vakuum bei einem Druck von 40-200 Pa abs und einer Übergangstemperatur von 47-52°C abdestilliert und in eine mit 14,4 g (0,15 Mol) Methansulfonsäure gefüllte und mit Eiswasser gekühlte Destillationsvorlage geleitet. Die Sumpftemperatur betrug 75 bis 110°C. Beim Eintropfen des kondensierten 1-Ethyl-3-methylimidazol-2-ylidens in die Methansulfonsäure enthaltende Destillationsvorlage konnte eine exotherme Reaktion beobachtet werden. Das Gemisch in der Destillationsvorlage verfärbte sich dabei
- 40

gelb-bräunlich. Zusammen mit der vorgelegten Methansulfonsäure wurden insgesamt 28,4 g Destillat erhalten. Das erhaltene Destillat wurde ^1H und ^{13}C NMR-spektroskopisch analysiert. Laut NMR-Analyse handelte es sich um [EMIM]-methansulfonat. Die Ausbeute betrug 91,8%.

5

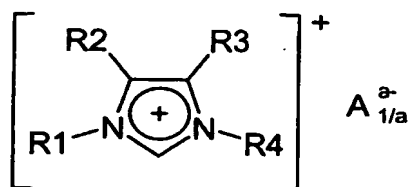
Vergleichsbeispiel 4

- 25 g (0,143 Mol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (im Folgenden als [BMIM]Cl abgekürzt) wurden mit 24,1 g (0,215 Mol) Kalium-tert-butylat gemischt, worauf sich der
- 10 Ansatz sofort orange-rot verfärbte. Das gebildete 1-Butyl-3-methylimidazol-2-yliden wurde anschließend im Vakuum bei einem Druck von 20 Pa abs und einer Übergangstemperatur von 58-66°C abdestilliert. Die Sumpftemperatur betrug 85-93°C. Es wurden 14,34 g Destillat erhalten und im Anschluß an die Destillation sofort mit Methanol gemischt. Der pH-Wert des Gemisches betrug 12. Die erhaltene Mischung wurde sofort
- 15 ^1H und ^{13}C NMR-spektroskopisch analysiert. Dabei konnte weder 1-Butyl-3-methylimidazol-2-yliden noch das 1-Butyl-3-methylimidazolium nachgewiesen werden. Der Hauptanteil des Gemisches sind nicht weiter identifizierte Zersetzungsprodukte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gereinigten 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen der allgemeinen Formel (I)

5



(I),

in der

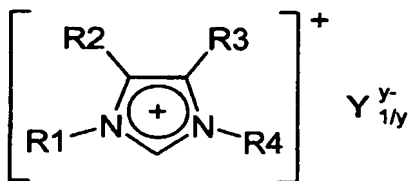
- 10 * die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituier
- 15 te sein kann, bedeuten, wobei die jeweils benachbarten Reste R^1 und R^2 , R^2 und R^3 sowie R^3 und R^4 auch miteinander verbunden sein können und die Reste R^2 und R^3 zusätzlich noch unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder eine funktionelle Gruppe bedeuten;

20 und

- * A^{a-} für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure H_aA (III) steht, wobei a eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungszustand des Anions wiedergibt,

25

durch Umsetzung eines 1,3-substituierten Imidazoliumsalzes der allgemeinen Formel (II),



(II),

- 30 in der die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben genannte Bedeutung besitzen und das Anion Y^{y-} für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder

- organischen Protonensäure H_yY (IV) steht, wobei y eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungszustand des Anions wiedergibt, mit einer starken Base bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 250°C unter Abdestillation des gebildeten 1,3-substituierten Imidazol-2-ylidens, dadurch gekennzeichnet, dass man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen Zustand mit der Protonensäure H_aA (III) in Kontakt bringt und/oder das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen oder kondensierten Zustand in eine, die Protonensäure H_aA (III) enthaltende Vorlage leitet.
- 5
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein gereinigtes 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (I) herstellt, bei dem die Reste R^1 und R^4 unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 1-Pentyl, 1-Hexyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Hexadecyl, 1-Octadecyl, 1-(2-Ethyl)hexyl, Benzyl, 3-Phenylpropyl, 6-Hydroxyhexyl oder
- 15 Phenyl und die Reste R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 1-Hexyl, 6-Hydroxyhexyl, Phenyl oder Chlor stehen.
- 20 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man ein gereinigtes 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (I) herstellt, bei dem das Anion A^a für
- 25 Fluorid; Hexafluorophosphat; Hexafluoroarsenat; Hexafluoroantimonat; Trifluoroarsenat; Nitrit; Nitrat; Sulfat; Hydrogensulfat; Carbonat; Hydrogencarbonat; Phosphat; Hydrogenphosphat; Dihydrogenphosphat; Vinylphosphonat; Dicyanamid; Bis(pentafluoroethyl)phosphinat; Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat; Tris(heptafluoropropyl)trifluorophosphat; Bis[oxalato(2-)]borat; Bis[salicylato(2-)]borat; Bis[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']borat; Tetracyanoborat; Tetracarbonylcobaltat;
- 30 tetrasubstituiertes Borat der allgemeinen Formel (Va) $[BR^aR^bR^cR^d]^-$, wobei R^a bis R^d unabhängig voneinander für Fluor oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;
- 35 organisches Sulfonat der allgemeinen Formel (Vb) $[R^e-SO_3]^-$, wobei R^e für einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest
- 40

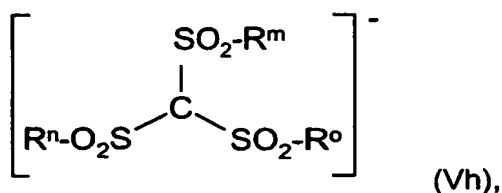
mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht;

- 5 Carboxylat der allgemeinen Formel (Vc) $[R^f-COO]^-$, wobei R^f für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome
10 enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht;

(Fluoralkyl)fluorophosphat der allgemeinen Formel (Vd) $[PF_x(C_yF_{2y+1-z}H_z)_{6-x}]^-$, wobei $1 \leq x \leq 6$, $1 \leq y \leq 8$ und $0 \leq z \leq 2y+1$;

- 15 Imid der allgemeinen Formeln (Ve) $[R^g-SO_2-N-SO_2-R^h]^-$, (Vf) $[R^i-SO_2-N-CO-R^j]^-$ oder (IVg) $[R^k-CO-N-CO-R^l]^-$, wobei R^g bis R^l unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere He-
20 teroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;

Methid der allgemeinen Formel (Vh)



25

wobei R^m bis R^o unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyc-
30 lischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;

- organisches Sulfat der allgemeinen Formel (Vi) $[R^p\text{-SO}_3]^-$, wobei R^p für einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acycli-
35 schen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest

mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht; oder

- 5 Halometallat der allgemeinen Formel (Vj) $[M_q Hal_r]^{s-}$, wobei M für ein Metall und Hal für Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht, q und r ganze positive Zahlen sind und die Stöchiometrie des Komplexes angeben und s eine ganze positive Zahl ist und die Ladung des Komplexes angibt;
- 10 steht.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein gereinigtes 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (I) herstellt, bei dem das Anion A^{p-} für Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Trifluormethansulfonat, Methansulfonat, Formiat, Acetat, Mandelat, Nitrat, Nitrit, Trifluoracetat, Sulfat, Hydrogensulfat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Propylsulfat, Butylsulfat, Pentylsulfat, Hexylsulfat, Heptylsulfat, Octylsulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Propionat, Tetrachloroaluminat, $Al_2Cl_7^-$, Chlorozinkat, Chloroferrat, Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid, Bis(pentafluoroethylsulfonyl)imid, Tris(trifluoromethylsulfonyl)methid, Bis(pentafluoroethylsulfonyl)methid, p-Tolylsulfonat, Bis[salicylato(2-)]borat, Tetracarbonylcobaltat, Dimethylenglykolmonomethylethersulfat, Octylsulfat, Oleat, Stearat, Acrylat, Methacrylat, Maleinat, Hydrogencitrat, Vinylphosphonat, Bis(pentafluoroethyl)phosphinat, Bis[oxalato(2-)]borat, Bis[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']borat, Dicyanamid, Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat, Tris(heptafluoropropyl)trifluorophosphat, Tetracyanoborat oder Chlorocobaltat steht.
- 15
- 20
- 25
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man ein 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (II) einsetzt, bei dem das Anion Y^{r-} für Chlorid, Bromid, Methansulfonat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Hydrogensulfat, Diethylphosphat, Tosylat oder Methylsulfat steht.
- 30
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen Zustand mit gasförmiger Protonensäure H_pA (III) in Kontakt bringt und das kondensierte, gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I) isoliert.
- 35
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen Zustand in eine,

die Protonensäure H_2A (III) enthaltende Vorlage leitet und daraus das gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I) isoliert.

5. 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden in einem Kondensor kondensiert, im kondensierten Zustand in eine, die Protonensäure H_2A (III) enthaltende Destillationsvorlage leitet und daraus das gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I) isoliert.
- 10 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Abdestillation bei einem Druck von 0,0001 bis 0,15 MPa abs durchführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/007076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D233/54 C07D521/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/77081 A (EARLE MARTYN JOHN ; UNIV BELFAST (GB); SEDDON KENNETH RICHARD (GB)) 18 October 2001 (2001-10-18) cited in the application page 4, line 17 - page 5, line 5; claims 1,14; examples 1.1,2.4	1-9
A	EP 1 182 196 A (SOLVENT INNOVATION GMBH) 27 February 2002 (2002-02-27) cited in the application page 2, line 32 - line 33; example 2 ----- -/--	1-9



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 2004

Date of mailing of the international search report

12/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Härtinger, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/007076

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ARDUENGO A J ET AL: "ELECTRONIC STABILIZATION OF NUCLEOPHILIC CARBENES" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 114, no. 4, 1 July 1992 (1992-07-01), pages 5530-5534, XP002032799 ISSN: 0002-7863 cited in the application page 5530, left-hand column, paragraph 1 - page 5531, left-hand column, paragraph 1 -----	1-9
A	WO 03/013685 A (SCHAEFER THOMAS ; GOULAO CRESPO JOAO P S (PT); INST DE BIOLOG EX E TEC) 20 February 2003 (2003-02-20) claim 1 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/007076

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0177081	A	18-10-2001	AU 4435901 A	23-10-2001
			CA 2404755 A1	18-10-2001
			EP 1268440 A1	02-01-2003
			WO 0177081 A1	18-10-2001
			US 2003186803 A1	02-10-2003
<hr/>				
EP 1182196	A	27-02-2002	EP 1182196 A1	27-02-2002
			AT 270276 T	15-07-2004
			DE 50006969 D1	05-08-2004
<hr/>				
WO 03013685	A	20-02-2003	PT 102655 A	28-02-2003
			WO 03013685 A1	20-02-2003
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/007076

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D233/54 C07D521/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, BIOSIS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01/77081 A (EARLE MARTYN JOHN ; UNIV BELFAST (GB); SEDDON KENNETH RICHARD (GB)) 18. Oktober 2001 (2001-10-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 17 - Seite 5, Zeile 5; Ansprüche 1,14; Beispiele 1.1,2.4	1-9
A	EP 1 182 196 A (SOLVENT INNOVATION GMBH) 27. Februar 2002 (2002-02-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 32 - Zeile 33; Beispiel 2 ----- -/--	1-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. November 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Härtinger, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ARDUENGO A J ET AL: "ELECTRONIC STABILIZATION OF NUCLEOPHILIC CARBENES" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, Bd. 114, Nr. 4, 1. Juli 1992 (1992-07-01), Seiten 5530-5534, XP002032799 ISSN: 0002-7863 in der Anmeldung erwähnt Seite 5530, linke Spalte, Absatz 1 - Seite 5531, linke Spalte, Absatz 1 -----	1-9
A	WO 03/013685 A (SCHAEFER THOMAS ; GOULAO CRESPO JOAO P S (PT); INST DE BIOLOG EX E TEC) 20. Februar 2003 (2003-02-20) Anspruch 1 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/007076

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0177081	A	18-10-2001	AU	4435901 A	23-10-2001
			CA	2404755 A1	18-10-2001
			EP	1268440 A1	02-01-2003
			WO	0177081 A1	18-10-2001
			US	2003186803 A1	02-10-2003
EP 1182196	A	27-02-2002	EP	1182196 A1	27-02-2002
			AT	270276 T	15-07-2004
			DE	50006969 D1	05-08-2004
WO 03013685	A	20-02-2003	PT	102655 A	28-02-2003
			WO	03013685 A1	20-02-2003

005/0716

2005-202562/21 BASF AG 2003.07.21 2003-1033239(+2003DE-1033239) (2005.03.03) C07D 233/54, 521/00 Production of purified 1,3-substituted imidazolium salts useful as solvents comprises distilling off 1,3-substituted imidazol-2-ylidene compound and contacting with acid (Ger) C2005-064845 N(AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BW BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE EG ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NA NI NO NZ OM PG PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL SY TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW) R(AT BE BG BW CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR HU IE IT KE LS LU MC MW MZ NA NL OA PL PT RO SD SE SI SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW) Addnl. Data: MAASE M, MASSONNE K 2004.06.30 2004WO-EP007076	B(7-D9) E(7-D9A) .1 base at 20-250°C while distilling off the resulting 1,3-substituted imidazol-2-ylidene compound (III) and contacting (III) with a protonic acid (IV). DETAILED DESCRIPTION Production of purified 1,3-substituted imidazolium salts of formula (I) comprises reacting a 1,3-substituted imidazolium salt (II) with a strong base at 20-250°C while distilling off the resulting 1,3-substituted imidazol-2-ylidene compound (III) and contacting (III) with a protonic acid of formula H _a A (IV).
NOVELTY Production of purified 1,3-substituted imidazolium salts (I) comprises reacting a 1,3-substituted imidazolium salt (II) with a strong	WO 2005019183-A+

<div data-bbox="483 1121 750 1717" data-label="Chemical-Block"> </div> <div data-bbox="704 1121 750 1163" data-label="Text"> <p>(I)</p> </div> <div data-bbox="786 1079 1055 1814" data-label="Text"> <p>R^1-R^4 = 1-30C cyclic or acyclic aliphatic, aromatic or araliphatic groups optionally containing heteroatoms and/or substituted by functional groups or halo; R^2, R^3 = 1-30C cyclic or acyclic aliphatic, aromatic or araliphatic groups optionally containing heteroatoms and/or substituted by functional groups or halo, H, halo or functional groups, or $R^1 + R^2, R^2 + R^3$ or $R^3 + R^4$ = a group forming a ring; A = monovalent anion, and a = a positive integer.</p> </div> <div data-bbox="1084 1751 1114 1814" data-label="Section-Header"> <p><u>USE</u></p> </div>	<div data-bbox="461 596 490 995" data-label="Text"> <p>(I) are ionic liquids useful as solvents.</p> </div> <div data-bbox="519 869 548 1037" data-label="Section-Header"> <p><u>ADVANTAGE</u></p> </div> <div data-bbox="552 483 581 995" data-label="Text"> <p>(I) can be produced with electronic-grade purity.</p> </div> <div data-bbox="610 911 639 1037" data-label="Section-Header"> <p><u>EXAMPLE</u></p> </div> <div data-bbox="643 302 821 1037" data-label="Text"> <p>A mixture of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (22 g) and potassium t-butoxide (25.2 g) was distilled at 40 Pa (bottom temperature 72-100°C) into a receiver filled with acetic acid (9 g) and cooled with ice-water. The distillate mixture was distilled <i>in vacuo</i> at 80°C to remove acetic acid and butanol, giving 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (15.6 g, 61%).</p> </div> <div data-bbox="850 869 880 1037" data-label="Section-Header"> <p><u>DEFINITIONS</u></p> </div> <div data-bbox="883 764 912 995" data-label="Text"> <p>Preferred Definitions:</p> </div> <div data-bbox="915 302 1094 1037" data-label="Text"> <p>R^1, R^4 = methyl, ethyl, 1-propyl, 2-propyl, 1-butyl, 1-pentyl, 1-hexyl, 1-heptyl, 1-octyl, 1-nonyl, 1-decyl, 1-dodecyl, 1-tetradecyl, 1-hexadecyl, 1-octadecyl, 1-(2-ethyl)hexyl, benzyl, 3-phenylpropyl, 6-hydroxyhexyl or phenyl; R^2, R^3 = H, methyl, ethyl, n-propyl, 2-propyl, 1-butyl, 1-hexyl, 6-hydroxyhexyl, phenyl or Cl, and</p> </div> <div data-bbox="1110 281 1140 512" data-label="Text"> <p>WO 2005019183-A+</p> </div>
---	---

2005-202562/1	<p>A = tetrafluoroborate, hexafluorophosphate, trifluoromethanesulfonate, methanesulfonate, formate, acetate, mandelate, nitrate, nitrite, trifluoroacetate, sulfate, hydrogensulfate, methyl sulfate, ethyl sulfate, propyl sulfate, butyl sulfate, pentyl sulfate, hexyl sulfate, heptyl sulfate, octyl sulfate, phosphate, dihydrogen phosphate, hydrogen phosphate, propionate, tetrachloroaluminate, chlorozincate, chloroferrate, bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, bis(pentafluoroethylsulfonyl)imide, tris(trifluoromethylsulfonyl)methide, bis(pentafluoroethylsulfonyl)methide, p-tolylsulfonate, bis[salicylato(2-)]borate, tetracarbonylcobaltate, dimethylene glycol monomethyl ether sulfate, octyl sulfate, oleate, searate, acrylate, methacrylate, maleate, hydrogen citrate, vinylphosphonate, bis(pentafluoroethyl)phosphinate, bis[oxalato(2-)]borate, bis[1,2-benzodiolato(2-)-O,O']borate, dicyanamide, tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate, tris(heptafluoropropyl)trifluorophosphate, tetracyanoborate or chlorocobaltate.</p>	<p>Organic Chemistry - Preferred Components: (II) is a chloride, bromide, methanesulfonate, hydrogen carbonate, carbonate, hydrogen sulfate, diethyl phosphate, tosylate or methyl sulfate salt. Preferred Process: Gaseous (III) is contacted with gaseous (IV), or gaseous (III) is contacted with liquid (IV), or gaseous (III) is condensed and the condensate is contacted with liquid (IV). Distillation is effected at 0.0001-0.15 MPa. (34pp367DwgNo.0/0)</p>
	TECHNOLOGY FOCUS	WO 2005019183-A/2